

☐ In my patents list | PrintStable aqueous impregnating solutions made from hydrolysed
alkyltrialkoxysilanes.

Bibliographic data

Original document

INPADOC legal status

Publication number: DE3037220 (A1)

Publication date: 1982-04-29

Inventor(s): SCHMIDT WERNER DIPL CHEM DR [DE]

Applicant(s): DYNAMIT NOBEL AG [DE]

Classification:

- international: C10M173/02; C04B20/10; C04B41/49; C04B41/62; C04B41/64; C07F7/08;
C07F7/18; C08J9/40; C09K3/18; C10N40/00; C10N50/02; C10N50/08;
C10M173/02; C04B20/00; C04B41/45; C04B41/60; C07F7/00; C08J9/00;
C09K3/18; (IPC1-7): C07F7/18; B05D5/00; C04B41/04; C04B41/28;
C08J9/40






- European: C04B20/10D; C04B41/49B4D; C04B41/64; C07F7/08D2; C07F7/18C6;
C08J9/40

Application number: DE19803037220 19801002

Priority number(s): DE19803037220 19801002

[View INPADOC patent family](#)[View list of citing documents](#)

Also published as:

 EP0049365 (A2)
 EP0049365 (A3)
 EP0049365 (B1)
 JP57126878 (A)
 CA1196653 (A1)

[more >>](#)

Cited documents:

 DE2029446 (A1)
 DE1069057 (B)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE 3037220 (A1)

Abstract of corresponding document: EP 0049365 (A2)

Die vorliegende Erfindung behandelt wässrige Lösungen von Hydrolysaten definierter Alkyltrialkoxysilane, die wasserlöslich und über einen Zeitraum von mehreren Tagen stabil sind. In diesen Hydrolysaten sind ein bis drei der Alkoxygruppen der Alkyltrialkoxysilane durch OH-Gruppen ersetzt. Der Alkylrest ist bevorzugt der Propylrest; es kann aber auch der Isobutyl- oder Äthylrest sein. Die Herstellung dieser wässrigen Lösungen erfolgt im schwach sauren Milieu im pH-Bereich zwischen 1,0 und 7, bevorzugt zwischen 2,0 und 3,5. Ein zusätzliches Erwärmen soll dabei nicht erfolgen, da die Silanolbildung exotherm ist. Die neuen wässrigen Lösungen eignen sich zum Hydrophobieren von anorganisch oxidischem oder silikatischem Material und zur Imprägnierung von aufgeschäumten Kunststoffen.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



(11) (A) No. 1 196 653

(45) ISSUED 851112

(52) CLASS 260-447.4
C.R. CL. 117-213;
117-240

(51) INT. CL. C04B 41/06,41/32⁴

(19) (CA) **CANADIAN PATENT** (12)

(54) Stable Aqueous Impregnating Solutions of Hydrolysed
Alkyltrialkoxysilanes

(72) Schmidt, Werner,
Germany (Federal Republic of)

(73) Granted to Dynamit Nobel Aktiengesellschaft
Germany (Federal Republic of)

(21) APPLICATION No. 387,110

(22) FILED 811001

(30) PRIORITY DATE Germany (Federal Republic of)
(P 30 37 220.4) 801002

No. OF CLAIMS 6 - NO DRAWING

Canada

387110

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE:

NOV12.1985

1196653

The present invention relates to a stable aqueous solution of hydrolysed alkyltrialkoxysilanes. These solutions can be used to impregnate materials in order to render them hydrophobic.

The object of the present invention is solutions of silanols, which have been produced by hydrolysis of alkyltrialkoxysilanes and whose alkoxy groups are partly or completely hydrolysed. The solutions are, even when subject to the conditions in which they have been produced, stable for up to a number of days. They are suitable in special measure for rendering hydrophobic inorganic oxide material.

It is known that alkyltrialkoxysilanes can be employed as impregnating material for masonry, concrete or
10 other inorganic oxide material (German Patent Specification 20 29 446). Although these alkyltrialkoxysilanes are liquids, they are however employed as diluted solutions, wherein the preferred solvents are alcohols. Solutions in water could not hitherto be employed since the alkyltrialkoxysilanes are soluble in water only very slightly or not at all. Also, a hydrolytic splitting off of the ester groups generally does not lead to a stable water-soluble product, since under the hydrolysis conditions the OH-groups of the corresponding silanols are so reactive that they very quickly react with
20 other hydroxyl groups, these hydroxyl groups being derived both from the inorganic-oxide material and also from neighbouring silanols. Because of these reaction possibilities, aqueous solutions of alkyltrialkoxysilanes are not stable.

On the other hand, the reactivity of OH-groups of alkylsilanols gives rise to a very quick anchoring of the alkyltrialkoxysilanes on the inorganic oxide surface with which the silanols existing as intermediates in the hydrolysis react and then a strong bond between alkylsilanes and the surface to be impregnated is achieved. This reaction, which
30 leads to the strong bond, can however only be achieved after subsequent hydrolysis of the alkyltrialkoxysilane.

Alcoholic solutions of alkyltrialkoxysilanes have



furthermore the disadvantage of inflammability. The diluting alcohol leads easily to burning when working in enclosed spaces. On account of the insolubility in water of the alkyltrialkoxysilanes being encountered it was not possible to avoid this disadvantage by use of water instead of alcohol as solvent.

However, on account of the reactivity of the silanols being formed therein, in the case of a hydrolytic splitting in the aqueous medium, such solutions are not stable and
10 quickly become cloudy; this instability of aqueous solutions of silanols is further promoted by the necessary addition of basic materials in such cases (see U.S. Patent Specification 38 79 206).

Aqueous solutions of alkyltrialkoxysilanes which are also employed as impregnating material are indeed known from German Patent Specification 10 69 057. Here, however, it is a case of special silanes whose ester groupings are glycol esters which are only to be hydrolysed with difficulty and therefore do not form silanols with water without special
20 additions. No silanols are therefore present in the solutions. Also, these special silanes do not work in the above described manner by reaction of free hydroxyl groups with the surface, but by formation of a silicone resin which forms a film on the surface.

It would be advantageous to have an impregnating solution based on alkyltrialkoxysilanes in which these silanes are present in hydrolysed form, which is stable and which does not contain a combustible solvent.

The present invention relates to a stable aqueous
30 solution of hydrolysed alkyltrialkoxysilanes. In accordance with the present invention stable aqueous solutions of alkyltrialkoxysilanes comprise those in which the alkoxy

groups can be partially or completely replaced by hydroxyl groups. The alkyl groups of the silanols can be straight-chained and can for example, contain up to 4 C-atoms. The preferred alkyl group is the n-propyl group. The alkoxy groups of the alkyltrialkoxysilanes, from which the present silanols are produced, may have alkyl groups with 1 to 4 C-atoms. The preferred silanols correspond to the formula $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OH)}_n(\text{OR}')_{3-n}$ in which R' stands for an alkyl group with 1 to 4 C-atoms and n, an integer, can possess values from 1 to 3.

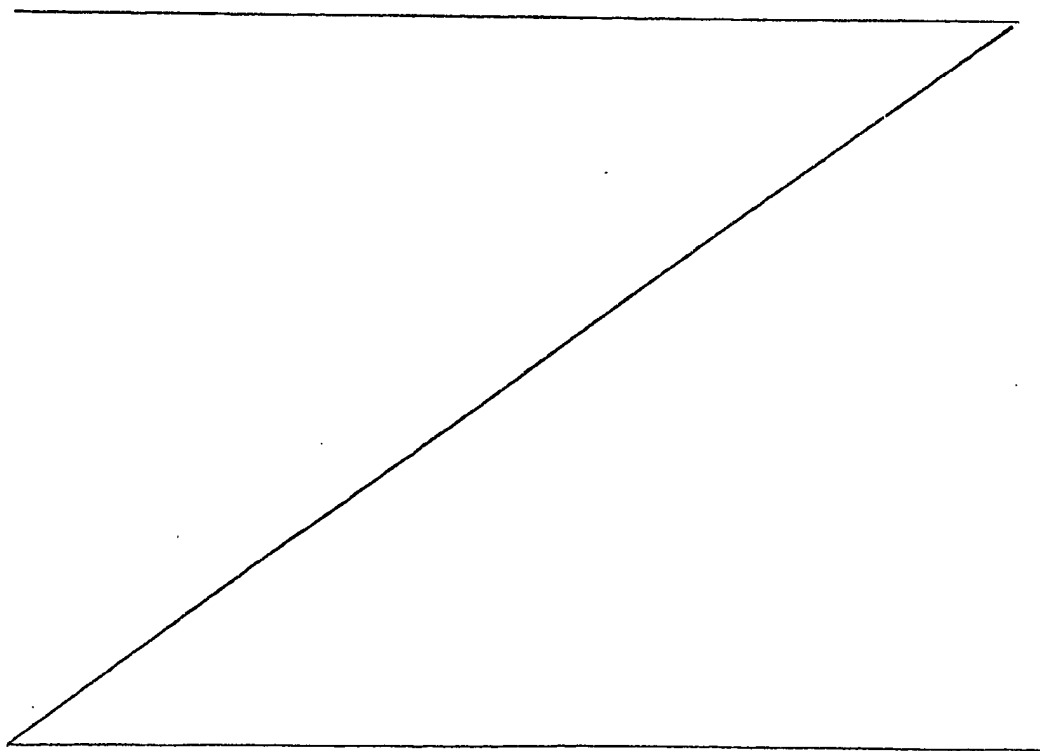
The present invention in particular provides a method of impregnating a foamed polyvinyl alcohol plastic for the purpose of rendering it water repellent which comprises impregnating said foamed polyvinyl alcohol with a stable aqueous solution of hydrolyzed alkyltrialkoxysilane wherein the hydrolyzed alkyltrialkoxysilane has the formula $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OH)}_n(\text{OR}')_{3-n}$ wherein R' stands for an alkyl radical having from 1 to 4 carbon atoms and n, an integer, can assume values from 1 to 3, and wherein the solution has a pH value in the range of from 2.0 to 3.5.

In another aspect the present invention provides a stable aqueous solution of a hydrolyzed alkyltrialkoxysilane, characterized in that the hydrolyzed alkyltrialkoxysilane possesses the formula $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OH)}_n(\text{OR}')_{3-n}$ in which R' stands for an alkyl group with 1 to 4 C-atoms and n, an integer, can possess values from 1 to 3 and in that the solution possesses a pH value in the range of 2.0 to 3.5.

In accordance with the present invention, it was surprisingly found that the particular trialkoxysilanes are hydrolysed under specific conditions to the corresponding water soluble silanols and that the aqueous solution of the silanols obtained is stable. It is indeed known that with

mixtures of alkyltrialkoxysilanes with acidified water, the corresponding silanols form; if no special measures are provided, these solutions are however not maintained. The silanols in question however remain stable in aqueous solution if, for example, their production takes place at room temperature and the pH range of the solution lies between 1.0 and 7.0, preferably between 2.0 and 3.5.

10 Indeed the nearer the pH value lies to neutrality during the production of the solutions, the longer the production of the stable silanol solutions takes place. It is therefore, advantageous not to exceed a pH value of 5.0 during the production. Technically acceptable production times lie within the aforementioned pH range. The pH value adjustment takes place preferably through strong mineral acids, such as for example hydrochloric or sulphuric acid; however strong organic acids, such as for example formic acid, are also suitable.



The production may take place without warming of a mixture of alkyltrialkoxysilane and water. The amount of water is above the amount which is necessary for the stoichiometric reaction. Conveniently the solution is therefore produced so that 0.5 to 60% by weight of alkyltrialkoxysilane are employed, related to the total solution. Heating of this mixture is not necessary since the formation of the silanol is exothermic. To accelerate the reaction it is possible to slightly warm the mixture; with this, temperatures above 40°C are however to be avoided.

Alcohol liberated in the hydrolysis is still present in the silanol solution obtained. It does not need to be distilled off. This silanol solution can be diluted with water according to requirements insofar as it is necessary for the technical uses.

The concentration of the alkylsilanols in the solution can fluctuate between 0.5 and 45% by weight. Preferably 2 to 40% by weight solutions are employed.

The term «stable» in the sense of the present invention should mean that silanols found in the solution should not undergo conversion to high molecular and water insoluble siloxanes; this means that the solutions remain turbidity free even when subject to acidity for up to 80 hours and can be employed during this period to full effect for impregnation. Such solutions of long life can also contain in solution oligomerisation products of the silanes in question.

It might have been expected that, with the new aqueous solutions of alkylsilanols, the same materials might be made hydrophobic in just such manner as with alcoholic solution of propyltrialkoxysilane. It was however surprisingly found that the aqueous solution of the silanols points

to a very much better hydrophobising effect than alcoholic solutions of for example propyltrialkoxysilanes. Thus, for example for the hydrophobisation of foamed Chivadolimni or Trachyglas, both silicate materials which find use for insulation work, and about 0.75% silanol solution in water is already sufficient in order to achieve a practically complete hydrophobisation, whereas with a 1% ethanolic solution of the corresponding alkylsilane, only about a 40% hydrophobisation was to be achieved (compare Example 1). With
10 sand lime brick, the hydrophobisation with a 7.5% silanol solution corresponds to approximately the effect of a 40% alcoholic propyltrialkoxysilane solution (compare Example 2). Also, porous hard-burnt bricks are rendered hydrophobic with 1% aqueous silanol solution better than with a 40% alcoholic propyltrialkoxysilane solution (compare Example 3).

The substances to be rendered hydrophobic are in general of inorganic oxide constitution, preferably of silicate character, which can also be foamed. For the substances capable of rendering hydrophobic may be enumerated the follow-
20 ing synthetic or natural building materials like sand lime brick, natural stone (for example sandstone), trachyte, asbestos, asbestos cement, expanded clay, concrete in its various operational types such as for example heavy aggregate concrete, lightweight concrete, gas- and foam concrete, tiles, roofing tiles, mortar and plaster rendering. These materials can also be rendered hydrophobic with the new impregnating solutions at the place at which they are produced without there existing the danger of solvent combustion or poisonous gas evolution.

The hydrophobising effect of the aqueous silanol
30 solutions is however not limited to the above named oxide-silicate compounds. A polyvinyl alcohol foam can also be surprisingly rendered hydrophobic with the new alkylsilanol

solutions (Compare Example 5).

The aqueous solutions of the present invention can also be used for camouflage impregnation.

Example 1

Production of an aqueous silanol solution:

50 g of propyltrimethoxysilane are mixed with 50 g water, to which 3 drops of 1% aqueous HCl were added. The silane is hydrolysed while undergoing stirring at room temperature within 10 to 15 minutes under slight warming and forms a clear solution of theoretically 37 g silantriol. The solution remains stable for 3 days before a clouding begins. It is diluted with required amounts of water in order to obtain desired silane concentration for the technical use purpose that is intended.

Instead of propyltrimethoxysilane, the corresponding ethoxy compound is used, so obtaining about the same result. The aqueous solution contains then theoretically 29 g silantriol.

Example 2

Hydrophobising of expanded Chivadolimni:

100 g in each case of the mineral Chivadolimni with a particle size of 0.5 to 2.5 mm diameter and a specific weight of $2,400 \text{ kg/m}^3$ were mixed intimately with in each case 200 g of the hydrophobising solutions named under b-d and then dried for 2 hours at 120°C . The thus treated material was introduced into an upright tube of 5 cm internal diameter which is closed at the bottom with a sieve to a height of 24.6 cm and was weighed. The filling was retained above with a pestle. Then the tube was immersed up to above the filling limit for 15 minutes in water at room temperature, then taken out, left to dry off for 5 minutes at 45°C inclination and weighed out. The weight difference of the filled tube before and after the immersion is a measure of the

hydrophobisation. Set out are per cent by weight water uptakes, related to the dry weight of the mineral employed.

T a b l e 1

Treatment material	Water uptake
(a) untreated	265%
(b) ethanol	236%
(c) PTMO, 1% by weight dissolved in ethanol	168%
(d) propylsilanol, 1% by weight dissolved in water	71%

10 PTMO = propyltrimethoxysilane.

As was shown in a blank test with water saturated mineral, the amount of water adhering mechanically in the filled tube amounts at any given time to above 50%, which must be deducted from all indicated values, so that the hydrophobisation according to (d) was practically complete.

The measurement with (c) was also carried out after storage of the silanised material for 16 days. The result remained the same.

Example 3

20 Impregnation of sand lime brick:

A sand lime brick was immersed for 1 minute in the test solution set out in Table 2, then was dried for 7 days in air at room temperature, weighed and then stored immersing its concave part in up to 1 cm in water. The amount of water being taken up by the brick stored in this manner was weighed from time to time. _____

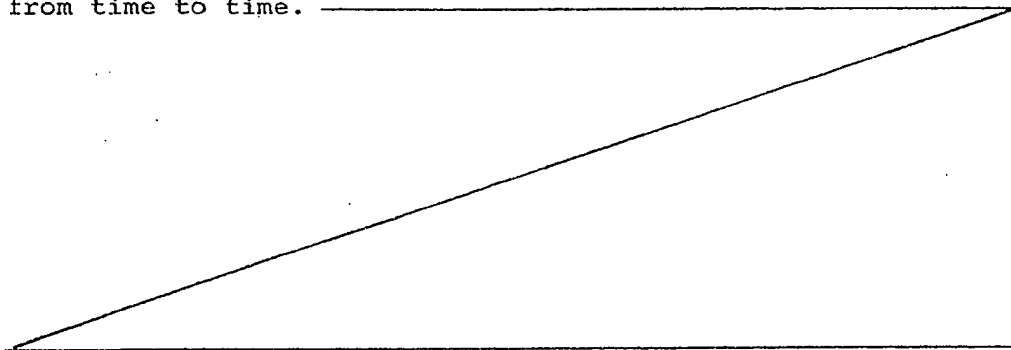


Table 2

Impregnating Solution	Storage time in water	% Water uptake
(a) Water	1 day	11.5
	5 "	11.8
	10 "	12.2
(b) Aqueous hydro-lysate of 10% PTMO	1 "	0.3
	5 "	1.0
	10 "	1.0
(c) Alcoholic solution of 40% PTMO	1 "	0.4
	5 "	1.0
	10 "	1.1

PTMO = Propyltrimethoxysilane

It can be seen from the Table that a silanol solution produced with 10% PTMO achieves hydrophobising just as well as a 40% alcoholic solution of the analogous trimethoxysilane.

Example 4

Hydrophobisation of hard burnt brick:

Burnt porous engineering brick, i.e. hard-burned clinker with about 6% porosity, was immersed for 1 minute as in Example 2 in the test solution indicated in Table 3. After the drying, it was weighed. The weighed bricks were so laid in water that the water stood 1 cm over the top brick surface. The amount of water taken up with the thus stored bricks was weighed from time to time.

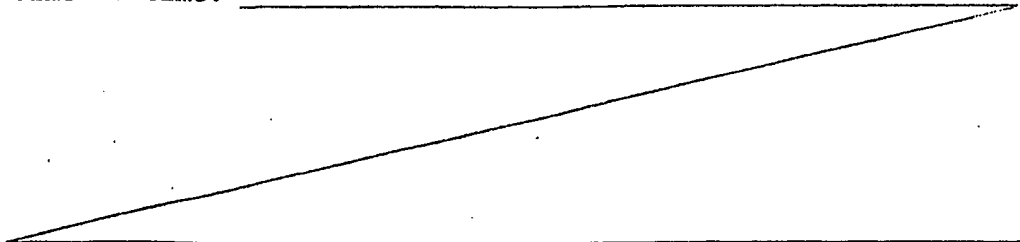


Table 3

	Impregnating Solution	Storage time in water	% Water uptake
	(a) Water	1 day	6.5
		5 "	7.2
		10 "	7.6
10	(b) Aqueous hydro- lysate of 0.5% PTMO	1 "	1.3
		5 "	1.8
		10 "	2.0
	(c) Aqueous hydro- lysate of 1.0% PTMO	1 "	0.6
		5 "	0.8
		10 "	1.0
	(d) Ethanolic solu- tion of 40% PTMO	1 "	0.2
		5 "	0.4
20		10 "	1.4

PTMO = Propyltrimethoxysilane

After a period of 10 days, it is noted that here an aqueous silanol solution of 1% PTMO is already superior to a 40% alcoholic silane solution.

Example 5

Hydrophobisation of expanded clay balls:

The expanded clay balls used for example as additives for concrete have a diameter of 4 to 8 mm, are porous and very absorptive. For hydrophobisation, samples of these balls were intimately mixed with an impregnating solution which actually corresponded to 10% of the weight of the spheres. This amount of solution was taken up completely by the spheres.

Then the spheres were dried for 2 hours at 110°C and after cooling stored under water in weighed portions. From time to time, the water uptake of the spheres was determined.

T a b l e 4

Impregnating Solution		Storage time in water	% Water uptake
10	(a) Water	1 day	18
		3 "	22
		6 "	27
	(b) Aqueous hydro-lysate of 0.1% PTMO	1 "	4
		3 "	6
		6 "	11
	(c) Aqueous hydro-lysate of 2.0% PTMO	1 "	3
		3 "	4
		6 "	8
20	(d) Aqueous hydro-lysate of 4.0% PTMO	1 "	1
		3 "	2
		6 "	4
	(e) Ethanolic solution of 0.5% PTMO	1 "	4
		3 "	10
		6 "	15
	(f) Ethanolic solution of 0.5% IBTMO	1 "	6
		3 "	12
		6 "	17
30	(g) Ethanolic solution of 4.0% IBTMO	1 "	6
		3 "	10
		6 "	13

PTMO = Propyltrimethoxysilane

IBTMO = Isobutyltrimethoxysilane.

The percentage numbers set out in the Table for the material content relate to the weight of the spheres at any given time.

It is apparent from the Table that the effect of an aqueous silanol solution of 0.1% PTMO cannot be achieved by alcoholic silanol solutions even in 5 to 40-times concentration.

Example 6

10 Hydrophobisation of foam:

A 5 mm thick polyvinylacetate foam plate was cut into strips 5 x 17 cm in size. Such a strip of about 14 g weight was immersed for 15 minutes in cold water so that it took up about 200% of its dry weight of water. This procedure was reversible.

When the water contained however a hydrolysate of 2.5% PTMO, the process was no longer reversible. After the drying, the water uptake of the foam strip amounted still only to 15% after 15 minutes, 19% after 30 minutes.

- 20 A comparative test with an ethanolic solution of 2.5% isobutyltrimethoxysilane achieved a resulting water uptake of 80 to 93% as the result of the hydrophobisation.

The embodiments of the invention in which an exclusive property or privilege is claimed are defined as follows:

1. Method of impregnating a foamed polyvinyl alcohol plastic for the purpose of rendering it water repellent which comprises impregnating said foamed polyvinyl alcohol with a stable aqueous solution of hydrolyzed alkyltrialkoxysilane wherein the hydrolyzed alkyltrialkoxysilane has the formula $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OH)}_n(\text{OR}')_{3-n}$ wherein R' stands for an alkyl radical having from 1 to 4 carbon atoms and n, an integer, can assume values from 1 to 3, and wherein the solution has a pH value in the range of from 2.0 to 3.5.

2. Method of impregnating a foamed polyvinyl alcohol plastic for the purpose of rendering it water repellent which comprises impregnating said foamed polyvinyl alcohol with a stable aqueous solution as claimed in claim 1, wherein said hydrolyzed alkyltrialkoxysilane constitutes from 0.5 to 45 weight percent of the solution.

3. Method of impregnating a foamed polyvinyl alcohol plastic for the purpose of rendering it water repellent which comprises impregnating said foamed polyvinyl alcohol with a stable aqueous solution as claimed in claim 1, wherein said hydrolyzed alkyltrialkoxysilane constitute from 2 to 40 weight percent of the solution.

4. Stable aqueous solution of a hydrolyzed alkyltrialkoxysilane, characterized in that the hydrolyzed alkyltrialkoxysilane possesses the formula $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OH)}_n(\text{OR}')_{3-n}$ in which R' stands for an alkyl group with 1 to 4 C-atoms and n, an integer, can possess values from 1 to 3 and in that the solution possesses a pH value in the range of 2.0 to 3.5.

5. Stable aqueous solution according to claim 4, characterized by a content of hydrolyzed alkyltrialkoxysilane of 0.5 to 45% by weight.

6. Stable aqueous solution according to claim 4, characterized by a content of hydrolyzed alkyltrialkoxysilane of 2 to 40% by weight.



SUBSTITUTE
REPLACEMENT

there are NO DRAWINGS

il n'y a PAS DE DESSINS

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3037 220 A 1**

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 30 37 220.4
2. 10. 80
29. 4. 82

⑤ Int. Cl. 3:
C07 F7/18
C 04 B 41/04
C 04 B 41/28
B 05 D 5/00
C 08 J 9/40

㉑ Anmelder:
Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf, DE

㉒ Erfinder:
Schmidt, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 5205 St Augustin, DE

DE 3037 220 A 1

⑤④ **Stabile wäßrige Imprägnierlösungen aus hydrolierten Alkyltrialkoxisilanen**

DE 3037 220 A 1

- 1 -

1 Patentansprüche:

1. Stabile wässrige Lösungen von hydrolysierten Alkyltrialkoxysilanen.
- 5 2. Stabile wässrige Lösungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierten Alkyltrialkoxysilane der Formel $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OH)}_n(\text{OR}')_{3-n}$ entsprechen, in der R' für einen Alkylrest mit 1-4 C-Atomen steht und n Werte zwischen 1 und 3 annehmen kann.
- 10 3. Stabile wässrige Lösungen gemäß Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,5 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, an hydrolysierten Alkyltrialkoxysilanen.
- 15 4. Stabile wässrige Lösungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen pH-Wert zwischen 2 und 7 besitzt.
- 20 5. Verwendung der wässrigen Lösungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur hydrophobierenden Imprägnierung von anorganisch-oxidischem Material.
- 25 6. Verwendung der wässrigen Lösungen gemäß Anspruch 5 zur Hydrophobierung von Baumaterialien aus anorganisch-oxidischem Material.
- 30 7. Verwendung der wässrigen Lösungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur hydrophobierenden Imprägnierung von verschäumtem Polyvinylalkohol.
8. Verwendung der wässrigen Lösungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zu Tarnimprägnierungen.

35

A-

1

Troisdorf, den 19. Aug. 1980

OZ: 80047 (3059) Dr. Sk/Ce

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

5

Troisdorf, Bez. Köln

Stabile wässrige Imprägnierlösungen aus hydro-
lysierten Alkyltrialkoxisilanen

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Lösungen von
Silanolen, die durch Hydrolyse von Alkyltrialkoxysilanen
hergestellt wurden, deren Alkoxygruppen teilweise oder
vollständig hydrolysiert sind. Die Lösungen sind, je nach
Herstellbedingungen, bis zu mehreren Tagen stabil. Sie
15 eignen sich im besonderen Maße zum Hydrophobieren von an-
organisch-oxidischem Material.

Es ist bekannt, daß Alkyltrialkoxysilane als Imprägnier-
mittel für Mauerwerk, Beton oder anderem anorganisch-oxi-
20 dischem Material eingesetzt werden können (DE-PS 20 29 446).
Diese Alkyltrialkoxysilane sind zwar Flüssigkeiten, sie
werden jedoch als verdünnte Lösungen eingesetzt, wobei die
bevorzugten Lösungsmittel Alkohole sind. Lösungen in Wasser
konnten bisher nicht eingesetzt werden, da die Alkyltri-
25 alcoxysilane in Wasser nur sehr wenig oder gar nicht lös-

- 2/3 -

1 lich sind. Auch eine hydrolytische Abspaltung der Ester-
gruppen führt in der Regel nicht zu einem stabilen wasser-
löslichen Produkt, da unter den Bedingungen der Hydrolyse
die OH-Gruppen der entstehenden Silanole so reaktionsfähig
5 sind, daß sie sehr schnell mit anderen Hydroxylgruppen
reagieren, wobei diese Hydroxylgruppen sowohl von dem an-
organisch-oxidischem Material als auch von benachbarten
Silanolen stammen können. Aufgrund dieser Reaktionsmög-
lichkeiten sind wässrige Lösungen von Alkyltrialkoxysilane
10 nicht stabil.

Andererseits bewirkt die Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppen
der Alkylsilanole auch eine schnelle Verankerung der
Alkyltrialkoxysilane auf der anorganisch-oxidischen Ober-
15 fläche, mit der die bei der Hydrolyse^{intermediär} entstehenden Sila-
nole reagieren und damit einen festen Verbund zwischen
Alkylsilan und der zu imprägnierenden Oberfläche ergeben.
Diese Reaktion, die zu dem festen Verbund führt, kann je-
doch erst nach erfolgter Hydrolyse des Alkyltrialkoxysilans
20 erfolgen.

Alkoholische Lösungen von Alkyltrialkoxysilanen als Im-
prägnierungsmittel haben weiterhin den Nachteil der Brenn-
barkeit. Besonders beim Arbeiten in geschlossenen Räumen
25 kann der verdunstende Alkohol leicht zu Bränden führen.
Diese Nachteile durch Verwendung von Wasser anstelle des
Alkohols als Lösungsmittel zu vermeiden, war wegen der
Unlöslichkeit der betreffenden Alkyltrialkoxysilane in
Wasser nicht möglich.

30 Im Falle einer hydrolytischen Spaltung im wässrigen Medium
sind aber solche Lösungen wegen der Reaktivität der dabei
sich bildenden Silanole nicht stabil und werden schnell
trübe; diese Instabilität wässriger Lösungen von Silanolen
35 wird durch den in manchen Anwendungsfällen notwendigen

- 64

- 1 Zusatz von basischen Mitteln noch gefördert. (Vgl. US-PS 38 79 206).

Es sind zwar durch die DE-PS 10 69 057 wässrige Lösungen
5 von Alkyltrialkoxysilanen bekannt, die auch als Imprägnierungsmittel eingesetzt werden. Hier handelt es sich aber um spezielle Silane, deren Estergruppierung Glycol-ester sind, die nur schwer zu hydrolysieren sind und deshalb ohne besondere Zusätze mit Wasser keine Silanole
10 bilden. In diesen Lösungen liegen also keine Silanole vor. Auch wirken diese speziellen Silane nicht in der oben beschriebenen Weise durch Reaktion freier Hydroxylgruppen mit der Oberfläche, sondern durch Bildung eines Silikonharzes, das auf der Oberfläche einen Film bildet.

15 Es bestand nun die Aufgabe, eine Imprägnierlösung auf der Basis von Alkyltrialkoxysilanen zu finden, in der diese Silane in hydrolysierte Form vorliegen, die stabil ist und die ein nicht brennbares Lösungsmittel enthält.

20 In Erfüllung dieser Aufgabe wurden nun stabile wässrige Lösungen von Alkyltrialkoxysilanen, bei denen die Alkoxygruppen teilweise oder vollständig durch Hydroxylgruppen ersetzt sind, gefunden. Die Alkylgruppen dieser Silanole
25 sind gradkettig und können bis zu 4 C-Atomen enthalten. Die bevorzugte Alkylgruppe ist die n-Propylgruppe. Die Alkoxygruppen der Alkyltrialkoxysilane, aus denen die vorliegenden Silanole hergestellt sind, haben Alkylreste mit 1-4 C-Atomen. Die bevorzugten Silanole entsprechen
30 der Formel $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OH)}_n(\text{OR}')_{3-n}$, in der R' für einen Alkylrest mit 1-4 C-Atomen steht und n Werte zwischen 1 und 3 annehmen kann.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die genannten
35 Trialkoxysilane sich unter bestimmten Bedingungen zu den

- 45

1 entsprechenden wasserlöslichen Silanolen hydrolysieren
lassen und daß die erhaltene wässrige Lösung dieser Sila-
nole stabil ist. Es ist zwar bekannt, daß sich beim
Mischen von Alkyltrialkoxysilanen mit angesäuertem Wasser
5 die entsprechenden Silanole bilden; wenn keine besonderen
Maßnahmen getroffen werden, sind diese Lösungen aber unbe-
ständig. Die beanspruchten Silanole bleiben jedoch in
wässriger Lösung stabil, wenn ihre Herstellung bei Zimmer-
temperatur erfolgt und der pH-Bereich der Lösung zwischen
10 1,0 und 7,0, bevorzugt zwischen 2,0 und 3,5, liegt.

Je näher bei der Herstellung dieser Lösungen der pH-Wert
am Neutralpunkt liegt, um so länger dauert die Herstellung
der stabilen Silanollösungen. Es ist deshalb zweckmäßig,
15 bei der Herstellung einen pH-Wert von 5,0 nicht zu über-
schreiten. Technisch akzeptable Herstellzeiten liegen
innerhalb des angegebenen bevorzugten pH-Bereichs. Die
pH-Werteinstellung erfolgt bevorzugt durch starke Mineral-
säuren, wie z.B. Salz- oder Schwefelsäure; es eignen sich
20 dazu aber auch starke organische Säuren, wie z.B. Ameisen-
säure.

Die Herstellung erfolgt ohne Erwärmen eines Gemisches aus
Alkyltrialkoxysilan und Wasser. Die Wassermenge liegt über
25 der Menge, die für die stöchiometrische Umsetzung notwendig
ist. Zweckmäßigerweise stellt man die Lösung so her, daß man
bezogen auf die gesamte Lösung, 0,5 bis 60 Gew.-% Alkyl-
trialkoxysilan einsetzt. Ein Erhitzen dieses Gemisches ist
nicht notwendig, da die Silanolbildung exotherm ist. Zur
30 Reaktionsbeschleunigung ist es möglich, das Gemisch gering-
fügig zu erwärmen; dabei sollten Temperaturen über 40 °C
jedoch vermieden werden.

In der erhaltenen Silanollösung ist der bei der Hydrolyse
35 freigesetzte Alkohol noch enthalten. Er braucht nicht

- 6 -

1 abdestilliert zu werden. Diese Silanollösung kann nach Bedarf noch weiter mit Wasser so weit verdünnt werden, wie es für die technischen Anwendungen notwendig ist.

5 Die Konzentration der Alkylsilanole in der Lösung kann zwischen 0,5 und 45 Gew.-% schwanken. Bevorzugt werden 2 bis 40 Gew.-%ige Lösungen eingesetzt.

Der Begriff "stabil" soll im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeuten, daß sich die in Lösung befindlichen Silanole nicht spontan zu höher molekularen und in Wasser unlöslichen Siloxanen umsetzen; d.h. die Lösungen bleiben je nach Säuregrad bis über 80 Stunden trübungsfrei und können während dieser Zeitdauer wirkungsvoll zum Imprägnieren eingesetzt werden. Solche länger stehenden Lösungen können auch Oligomerisierungsprodukte der beanspruchten Silane in Lösung enthalten.

Es wäre zu erwarten gewesen, daß sich mit den neuen wässrigen Lösungen der Alkylsilanole die gleichen Materialien in eben solcher Weise hydrophobieren lassen wie mit einer alkoholischen Lösung von Propyltrialkoxysilan. Es wurde jedoch überraschend gefunden, daß die wässrige Lösung der Silanole eine sehr viel bessere hydrophobierende Wirkung zeigt als alkoholische Lösungen von z.B. Propyltrialkoxysilanen. So genügt z.B. für die Hydrophobierung von geschäumtem Chivadolimni oder Trachyglas, beides silikatische Materialien, die für Isolierzwecke Verwendung finden, bereits eine etwa 0,75 %ige Silanollösung in Wasser, um eine praktisch vollständige Hydrophobierung zu erzielen, während mit einer 1 %igen äthanolischen Lösung des entsprechenden Alkylsilans nur etwa eine 40 %ige Hydrophobierung zu erreichen war (vgl. Beispiel 1). Bei Kalksandstein entspricht die Hydrophobierung mit einer 7,5 %igen Silanol-
Lösung etwa der Wirkung einer 40-%igen alkoholischen Propyl-

1 trialcoxysilanlösung (vgl. Beispiel 2). Auch poröse
Klinker werden mit 1 %iger wässriger Silanollösung besser
hydrophobiert als mit einer 40 %igen alkoholischen Propyl-
trialcoxysilanlösung (vgl. Beispiel 3).

5

Die zu hydrophobierenden Substanzen sind im allgemeinen
anorganisch-oxidischer Beschaffenheit, bevorzugt silika-
tischer Natur, die auch aufgeschäumt sein können. Zu den
hydrophobierbaren Substanzen zählen demzufolge synthetische
10 oder natürliche Baustoffe wie Kalksandstein, Naturstein
(z.B. Sandstein), Trachyt, Asbest, Asbestzement, Blähton,
Beton in seinen verschiedenen Verarbeitungstypen wie z.B.
Schwerbeton, Leichtbeton, Gas- und Schaumbeton, Ziegel,
Dachsteine, Mörtel und Putze. Diese Materialien können auch
15 am Ort ihrer Herstellung mit den neuen Imprägnierlösungen
hydrophobiert werden, ohne daß die Gefahr von Lösungsmittel-
bränden oder giftigen Abgasen besteht.

Die hydrophobierende Wirkung der wässrigen Silanollösungen
20 beschränkt sich jedoch nicht auf oben genannte oxidisch-
silikatische Verbindungen. Auch ein Polyvinylalkohol-
Schaumstoff kann mit den neuen Alkylsilanollösungen her-
vorragend hydrophobiert werden (vgl. Beispiel 5).

25 Beispiel 1

Herstellung einer wässrigen Silanollösung:

50 g Propyltrimethoxysilan werden mit 50 g Wasser gemischt,
dem 3 Tropfen 1-%iger HCl zugesetzt waren. Unter Rühren bei
Zimmertemperatur hydrolysiert das Silan innerhalb von 10
30 bis 15 Minuten unter schwacher Erwärmung und bildet eine
klare Lösung von theoretisch 37 g Silantriol. Die Lösung
bleibt bis zum Beginn einer Trübung mindestens drei Tage
lang stabil. Sie läßt sich mit beliebigen Mengen Wasser
verdünnen, um die für den jeweiligen technischen Verwen-
35 dungszweck erwünschte Silankonzentration zu erhalten.

- 8 -

1 Verwendet man statt Propyltrimethoxysilan die entsprechende Äthoxyverbindung, so ergeben sich etwa die gleichen Fakten. Die wässrige Lösung enthält dann theoretisch 29 g Silantriol.

5

Beispiel 2

Hydrophobieren von expandiertem Chivadolimni:

Je 100 g des Minerals Chivadolimni mit einer Körngröße von 0,5 bis 2,5 mm Durchmesser und einem spezifischen Gewicht von 2400 kg/m³ wurden mit je 200 g der unter b - d genannten Hydrophobierlösung innig gemischt und anschließend 2 Stunden bei 120 °C getrocknet. In ein senkrecht stehendes Rohr von 5 cm lichter Weite, das unten mit einem Sieb verschlossen ist, wurde das so vorbehandelte Material in einer Schichthöhe von 24,6 cm eingefüllt und gewogen. Die Füllung wurde oben mit einem Stempel festgehalten. Dann wurde das Rohr bis über die Füllgrenze 15 Minuten lang in Wasser von Zimmertemperatur getaucht, anschließend herausgenommen, 5 min. lang in 45° Neigung abtropfen gelassen und aus- gewogen. Die Gewichts-
differenz des gefüllten Rohres vor und nach dem Tauchen ist ein Maß für die Hydrophobierung. Angegeben werden Gew.-% Wasseraufnahme, bezogen auf das Trockengewicht des eingesetzten Minerals.

25

Tabelle 1

Behandlungsmittel	Wasseraufnahme
a) unbehandelt	265 %
30 b) Äthanol	236 %
c) PTMO, 1 Gew.-% gelöst in Äthanol	168 %
d) Propylsilanol, 1 Gew.-%, gelöst in Wasser	71 %

35 PTMO Propyltrimethoxysilan.

9
-8-

- 1 Wie ein Blindversuch mit wassergesättigtem Mineral zeigte, betrug die im gefüllten Rohr mechanisch anhaftende Wassermenge jeweils über 50 %, die bei allen genannten Werten abgezogen werden muß, so daß die Hydrophobierung nach d) 5 praktisch vollständig war.

Die Messung mit c) wurde auch nach 16-tägiger Lagerzeit des silanisierten Materials durchgeführt. Das Ergebnis blieb das gleiche.

10

Beispiel 3

Imprägnieren von Kalksandstein:

- Ein Kalksandstein wurde 1 Minute lang in die in der Tabelle 2 genannten Prüflösungen getaucht, anschließend 15 7 Tage lang an der Luft bei Zimmertemperatur trocknen gelassen, ausgewogen und dann bis zu 1 cm in Wasser eintauchend hohl gelagert. Bei dem so gelagerten Stein wurde die aufgenommene Wassermenge von Zeit zu Zeit ausgewogen.

20

Tabelle 2

Imprägnierlösung	Lagerzeit in Wasser	% Wasseraufnahme
a) Wasser	1 Tage	11,5
	5 "	11,8
	10 "	12,2
b) wässriges Hydro- lysat aus 10 % PTMO	1 Tage	0,3
	5 "	1,0
	10 "	1,0
c) alkoholische Lösung von 40 % PTMO	1 Tage	0,4
	5 "	1,0
	10 "	1,1

30

PTMO = Propyltrimethoxysilan.

- 35 Aus der Tabelle geht hervor, daß eine mit 10 % PTMO herge-

-8-
10

- 1 stellte Silanollösung ebenso gut hydrophobierend wirkt wie eine 40 %ige alkoholische Lösung des analogen Trimethoxisilans.

5 Beispiel 4

Hydrophobieren von Klinker:

- Gebrennte poröse Klinker, sogenannte Zippa-Klinker, wurden wie in Beispiel 2 1 Minute lang in die in Tabelle 3 genannte Prüflösung getaucht. Nach dem Trocknen wurde aus-
 10 gewogen. Die gewogenen Steine wurden so in Wasser gelegt, daß das Wasser noch 1 cm über der obersten Steinfläche überstand. Bei den so gelagerten Steinen wurde die aufgenommene Wassermenge von Zeit zu Zeit ausgewogen.

15

Tabelle 3

Imprägnierlösung	Lagerzeit in Wasser	% Wasseraufnahme
a) Wasser	1 Tage	6,5
	5 "	7,2
	10 "	7,6
20 b) wässriges Hydro- lysats aus 0,5 % PTMO	1 Tage	1,3
	5 "	1,8
	10 "	2,0
25 c) wässriges Hydro- lysats aus 1,0 % PTMO	1 Tage	0,6
	5 "	0,8
	10 "	1,0
d) äthanolische Lösung von 40 % PTMO	1 Tage	0,2
	5 "	0,4
	10 "	1,4

30

PTMO = Propyltrimethoxisilan.

35

11
- 10 -

1 Über einen Zeitraum von 10 Tagen betrachtet, ist hier eine wässrige Silanollösung aus 1 % PTMO einer 40 %igen alkoholischen Silanlösung bereits überlegen.

5 Beispiel 5

Hydrophobieren von Kugeln aus Blähton:

Die z.B. als Zuschlagstoffe für Beton verwendeten Blähtonkugeln haben einen Durchmesser von 4 bis 8 mm, sind porös und sehr saugfähig. Zur Hydrophobierung wurden

- 10 Proben dieser Kugeln mit einer Imprägnierlösung innig vermischt, die jeweils 10 % des Eigengewichts der Kugeln entsprach. Diese Lösungsmenge wurde von den Kugeln ganz aufgenommen. Anschließend wurden die Kugeln 2 Stunden bei 110 °C getrocknet und nach dem Erkalten in ausgewogenen
- 15 Portionen unter Wasser gelagert. Von Zeit zu Zeit wurde die Wasseraufnahme der Kugeln bestimmt.

Tabelle 4

20	Imprägnierlösung	Lagerzeit in Wasser	% Wasseraufnahme
	a) Wasser	1 Tage	18
		3 "	22
		6 "	27
25	b) wässriges Hydro- lysat aus 0,1 % PTMO	1 Tage	4
		3 "	6
		6 "	11
	c) wässriges Hydro- lysat aus 2,0 % PTMO	1 Tage	3
		3 "	4
		6 "	8
30	d) wässriges Hydro- lysat aus 4,0 % PTMO	1 Tage	1
		3 "	2
		6 "	4
35	e) äthanolische Lösung von 0,5 % PTMO	1 Tage	4
		3 "	10
		6 "	15

- 12 -

1	f) äthanolische Lösung von 0,5 % IBTMO	1	Tage	6
		3	"	12
		6	"	17
5	g) äthanolische Lösung von 4,0 % IBTMO	1	Tage	6
		3	"	10
		6	"	13

PTMO = Propyltrimethoxisilan

IBTMO = Isobutyltrimethoxisilan.

- 10 Die in der Tabelle angegebenen Prozentzahlen für den Gehalt an Wirkstoff beziehen sich jeweils auf das Gewicht der Kugeln.

- 15 Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Effekt einer wässrigen Silanollösung aus 0,1 % PTMO von alkoholischen Silanlösungen auch in 5 bis 40-facher Konzentration nicht erreicht werden kann.

Beispiel 6

- 20 Hydrophobieren von Schaumstoff:

Eine 5 mm dicke Polyvinylacetat-Schaumstoffplatte wurde in Streifen von 5 x 17 cm Größe geschnitten. Tauchte man einen solchen Streifen von etwa 14 g Gewicht 15 Minuten lang in kaltes Wasser, so nahm er etwa 200 % seines

- 25 Trockengewichts an Wasser auf. Dieser Vorgang war reversibel.

Enthielt das Wasser jedoch ein Hydrolysat aus 2,5 % PTMO, so war der Vorgang nicht mehr reversibel. Nach dem

- 30 Trocknen betrug die Wasseraufnahme des Schaumstoffstreifens nach 15 Minuten Tauchen dann nur noch 15 %, nach 30 Minuten 19 %. Ein Vergleichsversuch mit einer äthanolischen Lösung von 2,5 % Isobutyltrimethoxisilan ergab als Effekt der Hydrophobierung eine resultierende Wasseraufnahme von 35 80 bis 93 %.